

HIGHLY VISCOUS NEUTRAL COMPLEX ESTERS

Patent Number: ☐ GB1541143

Publication date: 1979-02-21

Inventor(s):

Applicant(s): HENKEL KGAA

Requested

Patent: ☐ JP52061674

Application

Number: GB19760046897 19761111

Priority Number

(s): DE19752551173 19751114

IPC

Classification: C07C69/00; C10M3/20

EC

Classification: C10M3/00

Equivalents:

CA1070665, ☐ DE2551173, ☐ IT1068006, JP1420346C, JP1490544C,
JP62021775B, JP63040839B, JP63066294, ☐ NL7611801.

Abstract

Data supplied from the esp@cenet database - I2



特許庁長官の印	
ドイツ連邦共和国 1975 年 11 月 14 日 加 28531173.5 号	
IN 197 年 月 日 第 号	
IN 197 年 月 日 第 号	

特 許 願 (特許法第 28 条ただし書)
(の発明による特許出願)

昭和 52 年 11 月 12 日

特許庁長官 片 山 石 郎 殿

1. 発 明 の 名 称
高粘度の中性錯エステル及びこれを含む含有する
合成潤滑剤
2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2
3. 発 明 者
住 所 ドイツ連邦共和国バーン・カール・バルト・シュトラッセ
5
氏 名 カール・ハインツ・コッホ (ほか 1 名)
4. 特 許 出 願 人
住 所 ドイツ連邦共和国デュッセルドルフ・ホルトハウゼン・
ヘンケルシュトラッセ 67
名 称 ヘンケル・ウント・コンパニー・ゲゼルシャフト・ミット・
ベシュレンクテル・ハフツング
代表者 ギュンター・アルノルディ
同 ヴィルヘルム・ツクリーグル
国 籍 ドイツ連邦共和国
5. 代 理 人
住 所 〒100 東京都千代田区丸の内 3 丁目 3 番 1 号
東京ビルディング 電話 (03) 5031-1155
氏 名 (0017) 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ (03-116)

明 細 書

1. 発 明 の 名 称
高粘度の中性錯エステル及びこれを含む含有する
合成潤滑剤
2. 特許請求の範囲
1. a) 第一ヒドロキシ基 2 ～ 4 個及び炭素原子
4 ～ 10 個を有する分枝された脂肪族多価アル
コール
b) 炭素原子数 16 ～ 18 の不飽和脂肪族を重
含することによって製造されたジマー及びノ又は
トリマー脂肪族、及び
c) 炭素原子数 6 ～ 16 の直鎖又は分枝鎖の飽
和脂肪族モノカルボン酸 (その際モノカルボン
酸によってエステル化されたヒドロキシ基の数は
50 ～ 90 多である)、
から成る中性錯エステル
2. ポリオール成分としてトリメチロールプロ
パンを含むことより成る特許請求の範囲第 1 項
記載の錯エステル
3. ポリマー脂肪族成分がジマー脂肪族を 75

① 日本国特許庁

公開特許公報

- ①特開昭 52-61674
③公開日 昭 52.(1977) 5.21
②特願昭 51-136200
②出願日 昭 51.(1976) 11.12
審査請求 未請求 (全 5 頁)
庁内整理番号
8865 46

⑤日本分類 54 B101	⑤ Int. Cl. ² C10M 3/20	識別 記号
------------------	--------------------------------------	----------

- 6 以上含有することより成る特許請求の範囲第
1 項又は第 2 項記載の錯エステル
4. モノカルボン酸成分として炭素原子数 6 ～
12 の脂肪族から成る混合物を含むことより成
る特許請求の範囲第 1 ～ 3 項のいずれかに記載
の錯エステル
5. モノカルボン酸成分として、椰子油脂脂肪族
の蒸留に際しての前級脂肪酸から成る混合物を
含むことより成る特許請求の範囲第 1 ～ 4 項の
いずれかに記載の錯エステル
6. モノカルボン酸成分として、カルボキシル
基に対して α -位で分枝されている、炭素原子
数 12 ～ 16 の飽和モノカルボン酸を含むこと
より成る特許請求の範囲第 1 ～ 3 項記載の錯エ
ステル
7. モノカルボン酸成分が、グルベ合成から生
じた 2-ヘキシル-デカノールの酸化により製
造されるイソバルミチン酸である特許請求の範
囲第 1 ～ 3 項又は第 6 項のいずれかに記載の錯
エステル

8. a) 第一ヒドロキシ基 2 ~ 4 個及び炭素原子 4 ~ 10 個を有する分枝された脂肪族多価アルコール、

b) 炭素原子数 16 ~ 18 の不飽和脂肪酸を重合することによつて製造されたジマー及び／又はトリマー脂肪酸、及び

c) 炭素原子数 6 ~ 16 の直鎖又は分枝鎖の飽和脂肪族モノカルボン酸（その際モノカルボン酸によつてエステル化されたヒドロキシ基の量は 50 ~ 90 多である）

から成る中性鉛エステルを、合成潤滑剤の唯一の基油として含有することより成る合成潤滑剤

9. 特許請求の範囲第 8 項記載の中性鉛エステルを半合成潤滑剤の混合成分として含有する、特許請求の範囲第 8 項記載の合成潤滑剤

10. 特許請求の範囲第 8 項記載の中性鉛エステルを自動変速機油の唯一の基油として含有する特許請求の範囲第 8 項記載の合成潤滑剤

11. 特許請求の範囲第 8 項記載の中性鉛エステルを二サイクル機関用油の唯一の基油として含

有する特許請求の範囲第 8 項記載の合成潤滑剤

3 発明の詳細な説明

本発明の対象はポリオールとポリマー脂肪酸及び脂肪族モノカルボン酸との新規な高粘度の中性鉛エステル並びにこれを含有する合成潤滑剤に関する。

合成エステル、いわゆるエステル油は近年高価な潤滑油として次第に多量に使用されるようになった。すなわち例えば 2 塩基性カルボン酸と 1 価アルコールとから成るジエステル、例えばジオクタールセバケート又はジノニルアジベート、又はポリオールと 1 塩基性酸とのエステル、例えばトリメチロールプロパントリベラルゴネートは、航空機タービン用潤滑剤として提案されている。最近これ他にこの種の潤滑油としていわゆる鉛エステルも開発されている。この鉛エステルはエステル化成分として多価アルコール例えばトリメチロールプロパン又はネオペンチルグリコールの他に炭素原子数 6 ~ 10 の 1 塩基性カルボン酸及び 2 塩基性酸例えばセバ

ン酸又はアセライン酸を含む。潤滑剤としての合成エステルの良好な適合性は、該合成エステルが鉱油をベースとする常用の潤滑油に比して一層好ましい粘度温度関係を有し、また粘度を比較可能に調整した際その凝固点が明らかに一層低いことに帰因する。しかし多くの使用分野によつて、例えば 99℃ (210°F) で少なくとも 14 cSt また -26℃ (-15°F) で最高 150,000 cP の粘度値を有する高粘度の自動変速機用油が要求される。新規の多分野にかよぶ自動変速機用油 80W-90 (US Military Specification Mil-L-2105 参照) によつて、公知の合成エステルはその限定された粘度により適していない。

鉱油をベースとする十分な粘度の潤滑油はポリマー例えばスチロール・ブタジエンコポリマーを添加することによつて製造される（西ドイツ特許出願公告第 1811516 号公報）。自動変速機用油の粘度を高めるためにポリマーを添加した際の欠点はポリマーの剪断粘度が高くな

ることである。これは剪断によつてすなわちポリマーの不可逆的な破壊によつて相応する油の粘度を著しく減少させる。

従つて更に低い凝固点の他に高い粘度及び良好な粘度・温度関係（高い粘度指数）を有する合成エステルが極めて重要になつている。

ところで

a) 第一ヒドロキシ基 2 ~ 4 個及び炭素原子 4 ~ 10 個を有する分枝された脂肪族多価アルコール

b) 炭素原子数 16 ~ 18 の不飽和脂肪酸を重合することによつて製造されたジマー及び／又はトリマー脂肪酸、及び

c) 炭素原子数 6 ~ 16 の直鎖又は分枝鎖の飽和脂肪族モノカルボン酸（その際モノカルボン酸によつてエステル化されたヒドロキシ基の量は 50 ~ 90 多である）

から成る新規中性鉛エステルは、前記の要件を従来達成しえなかつた程度に満足することが判明した。

本発明による高粘度の中性錯エステルにはアルコール成分として第一ヒドロキシ基2〜4個及び炭素原子4〜10個を含むすべての分枝脂肪酸ポリオール、例えばネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン又はペンタエリトリットが存在する。この場合3価アルコールであるトリメチロールプロパンが特に有利である。

ポリマー脂肪酸としては炭素原子数16〜18の不飽和脂肪酸を重合することによつて製造されたジマー及びトリマー脂肪酸から成る混合物を使用する。この場合混合物はジマー脂肪酸を75重量%以上含有することが好ましい。このポリマー脂肪酸混合物は例えば不飽和脂肪酸例えば油酸、リノール酸又はリノレン酸、或いは不飽和脂肪酸を含有する脂肪酸混合物例えば大豆油又は獣脂油からの脂肪酸を約200〜300℃の温度で僅少量の水及び触媒性触媒例えばモンモリロナイトの存在で熱重合することによつて得られる。

第一ヒドロキシ基2〜4個を含む分枝された脂肪酸ポリオール、ポリマーの、実際にジマーの脂肪酸、及び直鎖又は分枝鎖の飽和脂肪酸モノカルボン酸から成る本発明による錯エステルは、公知のエステル化法で反応体をエステル化触媒例えば錫粉末、p-トルオールスルホン酸又は他のものの使用下に加熱（酸素雰囲気中200℃に）することによつて製造することができる。エステル化は2工程で実施することもできる。この場合まずアルコール成分をジマー脂肪酸と反応させ、部分反応の終了後モノカルボン酸で更にエステル化する。エステル化生成物を精製するには、これに活性漂白土1〜5重量%を添加して処理する。場合によつてはなお存在し得る遊離のモノカルボン酸を蒸留により除去し、これにより酸価が0.3以下の錯エステルが製造される。

本発明による中性錯エステルはその優れた特性、すなわち高い粘度、低い凝固点及び好ましい粘度・温度関係により、特に自動変速機及び

本発明による中性錯エステルのモノカルボン酸成分は炭素原子数6〜16の直鎖又は分枝鎖の飽和脂肪酸モノカルボン酸から成つていてもよい。例えばカプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸又はパルミチン酸並びにその混合物を基げることができる。この場合例えば椰子油脂肪酸の蒸留で前駆脂肪酸として生じる、炭素原子数6〜12の脂肪酸の混合物が特に優れている。

分枝鎖モノカルボン酸のうち、カルボキシル基に対して α -位で分枝されている炭素原子数12〜18のカルボン酸が特に好ましい。この種のカルボン酸の製造は例えば平均鎖長の非分枝飽和アルコールをゲルベ反応させ、次いで得られた2-位で分枝された全炭素原子数の等しいアルコールを酸化することにより行なう。この方法で2-ヘキシルデカノールを酸化することによつて製造されたインパルミチン酸は本発明による錯エステルのモノカルボン酸成分として使用される。

二サイクル機関の潤滑用潤滑剤として使用するのに極めて適している。

本発明による錯エステルは最終潤滑剤において唯一の基油として存在するか、又はこの目的ですでに公知の他の生成物との混合成分として混合されていてもよい。潤滑剤及び自動変速機油に混合成分として装入する場合、任意の量比で混合することができ、これはもつぱら要求される特性例えば粘度、凝固点、粘度・温度関係によつて規定される。しかし一般には最終生成物中における錯エステルの含有量は10〜30重量%を下廻らない。種々の添加物例えば酸化防止剤及び耐食剤、分散剤、高圧添加剤、消泡剤、金属不活性化剤及び、合成エステルを基礎とする潤滑剤の製造に使用するのに適した他の添加剤を、常用の有効量で添加することもできる。

次に実施例に基づき本発明の対象を詳述するが、これに限定されるものではない。

例

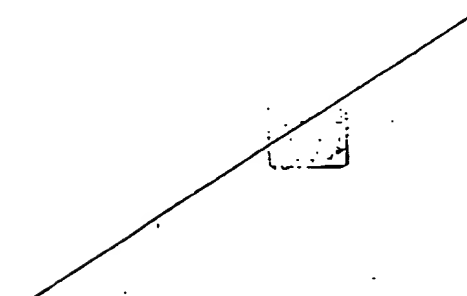
特開 昭52-61674(4)

中性鉛エステルの製造

トリメチロールプロパン 26.8g (2モル)、ジマー脂肪酸 56.5g (約1モル) (ジマー脂肪酸約9.5重量%、トリマー脂肪酸約4重量%及び非重合の不飽和脂肪酸約1重量%から成る混合物) 及び $C_8 \sim C_{13}$ 脂肪酸 63.2g (約4モル) (椰子油脂肪酸の蒸留により得られるような C_8 -脂肪酸約5重量%、 C_9 -脂肪酸約1.5重量%、 C_{10} -脂肪酸約4.5重量%及び C_{11} -脂肪酸約5重量%から成る混合物) を、脱水機で担持ガスとしての窒素下に 200°C に加熱した。エステル化触媒として鉛粉末及び p-トルオールスルホン酸の混合物を使用した。反応終了時に同じ温度でしかし圧力を下げて (約70 mmHg) 更にエステル化した。 120°C に冷却した後活性炭化炭布士 1.5g (約1重量%) を加え、再度 200°C に加熱し、過剰のモノカルボン酸を真空中で留去した。エステル化生成物 A の酸価 (モノカルボン酸でエステル化した成分 6.7%) は 0.28 であった。生成物は 37.8°C

(-100°F) で 628 cSt 及び 99°C (-210°F) で 57 cSt の粘度を有する。粘度指数は 164 及び凝固点は -38°C である。

前記の方法に相応して第1表にまとめた次の鉛エステルの製造した。



第1表
中性鉛エステルの製造

生成物	ポリオール (1モル)	混合脂肪酸	モノカルボン酸 モル分	これに エステル 化された 脂肪酸 モル分	粘度 (cSt) 120°C	粘度 (cSt) 99°C	凝固 点 ($^{\circ}\text{C}$)
B	トリメチロール プロパン	0.35モル ジマー-1)	2.3モル C_8-C_{13} -FS)	77%	213	25	-50 0.2
C	"	0.25 "	2.5 "	83%	113	16	-59 0.2
D	"	0.3 " ジマー-2)	2.4 "	80%	147	18	-41 0.24
E	"	0.5 "	2.0 " 1)ノン ン酸	67%	890	71	-28 0.28
F	ネオペンチル グリコール	0.5 " ジマー-1	1.0 " C_8-C_{13} -FS	50%	613	54	-22 0.25
G	ペンタエリト リット	0.5 "	3.0 "	75%	896	77	-20 0.27

1) ジマー-1=例1に示したような成分とのジマー脂肪酸混合物
2) ジマー-2=ジマー脂肪酸約1.5重量%、トリマー脂肪酸約2.2重量%及び非重合の不飽和脂肪酸約3重量%を有するジマー脂肪酸混合物
3) $C_8 \sim C_{13}$ -FS=例1に記載したような成分を有する、椰子油脂肪酸の蒸留に際しての前駆物質からの脂肪酸混合物

使用

本発明による鉛エステルをベースとして製造された潤滑油と市販の潤滑油を用いて劣化実験を高圧で実施し、更にこの油の種々のパッキング材との相容性をテストした。潤滑油として実験に際して一方では市販の SAE 80 の単一傾坡油及び他方では本発明による多傾坡油 SAE 80W-90 を使用した。本発明による油は次の組成を有していた：

生成物 D (トリメチロールプロ 93.5 重量%
パン1モル、ジマー脂肪酸 (75
%) 0.3 モル及び $C_8 \sim C_{13}$ - 傾
坡脂肪酸 2.4 モル)
添加剤「アングラモール 99」 6.5 重量%
(Anglamoil 99) (Lubrizol)

第2表に示した本発明による油の指標から、使用した添加剤中には凝固点降下剤及び V-I 改良剤は含まれないことが明らかである。

第 2 表

特性	本発明による	市 販
運動粘度 (37.8℃で)	147 cSt	115.4 cSt
" (98.9℃で)	18 cSt	11.5 cSt
動的粘度 (-26.1℃で)	25000 cP	固 体
粘度指数	146	94
凝固点	-41℃	-19℃
酸価	0.4	2.8

a) 劣化実験

テストすべき潤滑油をガラスフラスコ中で 8 時間 160 ~ 200℃ に加熱した、その際この時間中毎時 10 L の量で空気を導入した。200℃ で劣化した試料から粘度及び酸価の変化を測定した。

	本発明による	市販
99℃ (= 210°F) での粘度変化(%)	+33.2	+52.7
酸価の上昇	1.3	3.4

本発明による潤滑油は市販の生成物に比して著しく僅少な劣化を示した。

滑油よりも僅少な膨脹をもたらすことを示す。

特開 昭52-61674(5)

160℃ で劣化した生成物の耐久度をライヒエルト (Reichert) 法で摩耗計量器で測定した。摩耗は 1500 kp/mm² の負荷の下に鋼から鋼へ摩擦した際に認められた (磨降路の長さ 100 m.)

	本発明による	市 販
劣化した試料の耐久度 (kp/cm ²)	1250	750

b) パッキング材の膨脹比

DIN (ドイツ工業規格) 53521 の規定に従って、種々のパッキング材を 70 時間 100℃ に加熱した被テスト潤滑油に浸漬した。引続きパッキング材の重量増加を測定した。

パッキング材	膨脹後の重量増加(%)	
	本発明による	市販
ゴム (NBR 61679)	11.7	15.5
シリコン	10.7	13.2

更にこのテストで鉱エステルをベースとする本発明による潤滑油は一層好ましい結果、すなわちテストされたパッキング材に公知の市販潤滑油よりも著しく僅少な膨脹をもたらすことを示す。

6. 添附書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
() 図 面	通
(2) 委 任 状	1 通
(3) 優先権証明書	1 通
() 出願審査請求書	通

7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

住所 ドイツ連邦共和国デュッセルドルフ・ホルトハウゼン、
アム・フアルダー 22
氏名 グイリイ・ブラインケ

(2) 代 理 人

住所 〒900 沖縄県那覇市上之屋 303番地の8
チーフ・エグゼクティブ・オフィサー
中小企業会館 801号室
氏名 弁護士 ラインハルト・アインゼル

代理人 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ
(ほか1名)

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.